

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

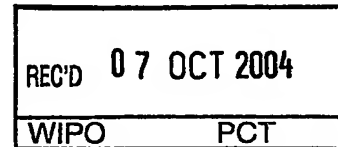
16.09.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 3 5 3 2 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 3 5 3 2 6 ]



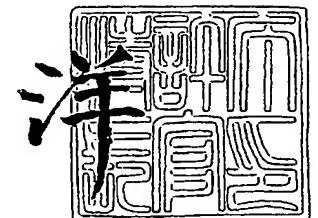
出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P156204  
【提出日】 平成15年 9月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07D303/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内  
    【氏名】 辻 純平  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内  
    【氏名】 伊藤 禎昭  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002093  
    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100093285  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 久保山 隆  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113000  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中山 亨  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100119471  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 榎本 雅之  
    【電話番号】 06-6220-3405  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010238  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0212949

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程後の反応液中に含まれる 1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの濃度が 1 重量% 以下であるプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の水素化工程が、下記の工程からなる請求項 1 記載の製造方法。

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより  $\alpha$ -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

**【請求項 3】**

請求項 1 記載の水素化工程が、下記の工程からなる請求項 1 記載の製造方法。

水素化分解工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】プロピレンオキシドの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プロピレンオキシドの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、クメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該クメンを繰り返し使用することができ、しかも酸化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチルベンゼンのハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンを酸化し、プロピレンオキシド及びスチレンを得るプロセスはハルコン法として知られている。この方法によると、プロピレンオキシドと共にスチレンが必然的に副生されるため、プロピレンオキシドのみを選択的に得るという観点からは不満足である。

## 【0003】

また、クメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該クメンを繰り返し使用するプロセスの概念は特許文献1、特許文献2等に記されているが、該特許公報に記されている方法は、酸化工程、エポキシ化工程、水素化分解工程からなるプロセスであり、本願の構成とは基本的に異なる。該特許公報のようにエポキシ化工程において得られたクミルアルコールを水素化分解のみによってクメンとする場合、触媒の寿命が短くなり、収率も低くなってしまい、工業的に実現するには十分とはいえないものである。

## 【0004】

【特許文献1】チェコスロバキア特許CS140743号公報

【特許文献2】特開2001-270880号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、クメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該クメンを繰り返し使用することができ、しかも酸化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供する点に存するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

すなわち、本発明は、下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程後の反応液中に含まれる1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの濃度が1重量%以下であるプロピレンオキシドの製造方法に係るものである。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明により、クメンから得られるクメンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該クメンを繰り返し使用することができ、しかも酸化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレン

オキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の酸化工程は、クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いず実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常、反応温度は50～200℃であり、反応圧力は大気圧から5MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

【0009】

本発明のエポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程である。エポキシ化工程は、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒の存在下に実施することが好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0010】

本発明において、エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキシドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

【0011】

エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキシドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキシド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキシドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。

【0012】

エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～1000kPaであることが有利である。

【0013】

エポキシ化反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0014】

本発明の水素化工程は、エポキシ化反応で得たクミルアルコールを水素化してクメンとし、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。クミルアルコールからクメンへ転換する方法としては、まずクミルアルコールを脱水工程において $\alpha$ -メチルスチレンとし、次いで水添工程において $\alpha$ -メチルスチレンをクメンへ転換する方法や、水素化分解工程において直接クミルアルコールをクメンへ転換する方法を挙げることができる。

【0015】

水素化工程が脱水工程と水添工程からなる場合について以下に説明する。

【0016】

エポキシ化工程において得られたプロピレンオキサイドは、脱水工程の前にクミルアルコールと分離しておくことが高いプロピレンオキサイドの収率を得る観点から好ましい。分離する方法としては蒸留を用いることができる。

#### 【0017】

脱水工程において使用される触媒としては、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、反応液との分離、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

#### 【0018】

脱水反応は通常、クミルアルコールを触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、水素も触媒へフィードしてもよい。反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。脱水反応温度は一般に50～450℃であるが、150～300℃の温度が好ましい。一般に圧力は10～10000kPaであることが有利である。脱水反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。

#### 【0019】

本発明の水添工程は、脱水反応で得た $\alpha$ -メチルスチレンと水を水添触媒に供し、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンに変換し、クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。

#### 【0020】

水添触媒としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを用いることもできる。

#### 【0021】

水添反応は通常、 $\alpha$ -メチルスチレンと水素を触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、脱水反応において発生した水の一部を油水分離等によって分離してもよいし、分離せずに $\alpha$ -メチルスチレンとともに水添触媒に供しても良い。反応に必要な水素量は $\alpha$ -メチルスチレンと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応は速やかに進むことから、通常、水素/ $\alpha$ -メチルスチレンモル比として1から10が使用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用される $\alpha$ -メチルスチレン溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば $\alpha$ -メチルスチレンが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。水添反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

#### 【0022】

脱水反応および水添反応の反応の形態は、固定床の形の触媒を使用して連続法によって有利に実施できる。脱水反応と水添反応は別々の反応器を用いてもよいし、単一の反応器を用いてもよい。連続法のリアクターは、断熱リアクター、等温リアクターがあるが、等

温リアクターは除熱をするための設備が必要となるため、断熱リアクターが好ましい。単一断熱リアクターの場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方  $\alpha$ -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。結果的には発熱量のほうが大きいために、リアクター入口温度よりも出口温度のほうが高くなる。

#### 【0023】

反応温度および圧力は、脱水反応後の  $\alpha$ -メチルスチレン溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は 150 から 300℃ が好ましく、反応圧力は 100 から 2000 kPa が好ましい。温度が低すぎたり、圧力が高すぎたりすると、脱水反応出口において水が凝縮し、水添触媒の性能を低下させてしまう。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり、圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。

#### 【0024】

水素は固定床反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからでもフィードすることができるが、脱水触媒の活性からみて固定床反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることができる。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝縮しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。また反応器出口において未反応の水素は、気液分離操作の後にリサイクルして再使用できる。また気液分離操作の際に、脱水反応において発生した水分を反応液より分離することも可能である。得られた反応液（主にクメン）はその一部を反応器入口にリサイクルして使用することも可能である。

#### 【0025】

脱水触媒の量はクミルアルコールが十分に転化する量であればよく、クミルアルコール転化率は 90% 以上であることが好ましい。水添触媒の量は  $\alpha$ -メチルスチレンが十分に転化する量であればよく、 $\alpha$ -メチルスチレン転化率は 98% 以上が好ましい。コストの観点から考えると、脱水触媒と水添触媒は多段のリアクターとすることなく、単一の固定床反応器に充填されていることが好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、イナータな充填物で仕切りをつけてもかまわない。

#### 【0026】

水素化工程が水素化分解工程からなる場合について以下に説明する。

#### 【0027】

本発明の水素化分解工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。すなわち、水素化分解により、酸化工程で用いたクメンと同一のものが再生される。水素化分解反応は、通常、クミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。触媒としては水素化能を有するいずれの触媒を用いることができる。触媒の例としてはコバルト、ニッケル、パラジウム等の 8A 族金属系触媒、銅、亜鉛等の 1B 族及び 2B 族金属系触媒をあげることができるが、副生成物を抑制する観点からいえば銅系触媒を用いることが好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。反応に必要な水素量はクミルアルコールと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応は速やかに進むことから、通常、水素/クミルアルコールモル比として 1 から 10 が使

用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。水素化分解反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。水素化分解反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。本発明の方法は、回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

#### 【0028】

本発明においては、酸化工程後の反応液中に含まれる1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの濃度が1重量%以下であることが必要であり、好ましくは0.5重量%以下である。酸化反応液中に含まれる1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの濃度が高いと、クミルアルコールやアセトフェノンの生成量が増加し、酸化工程の反応収率が低下してしまう。クミルアルコールは水素化工程を経由してクメンへと戻すことができるが、クミルアルコールと等量の水素を消費することから、プロピレンオキシドの製造プロセスとしては経済的に好ましくない。また、アセトフェノンはクメンよりも炭素数が少なくなった化合物であり、水素化工程を経由してもエチルベンゼンとなるため、クメンのロスとなってしまう。

#### 【0029】

1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの濃度を本発明の範囲内に抑える方法としては、蒸留除去、反応による除去、吸着除去等があげられるが、温度、時間といった酸化の反応条件を最適化したり、水素化工程においてクメン以外のアルコールやオレフィンを極力低減させることが、1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの発生を抑制する方法として好ましい。

#### 【実施例】

##### 【0030】

###### 実施例1

水添工程よりリサイクルされるクメンを、クメン20に対して1の割合で1.5重量%の炭酸ナトリウム水溶液と混合し、圧力630kPa、温度90～105℃の条件下、空気を供給して5時間反応させた。この時の反応液中の1、2-エポキシ-2-フェニルプロパン濃度は0.2重量%であった。生成した酸化液は以下の組成であった。

###### 酸化液組成

クメンハイドロパーオキシド	14.6重量%
クミルアルコール	0.1重量%
クメン	83.9重量%
アセトフェノン	0.1重量%

##### 【0031】

###### 実施例2

水添工程よりリサイクルされるクメンのロットが違う以外は実施例1と同様の反応操作を行った。この時の反応液中の1、2-エポキシ-2-フェニルプロパン濃度は0.6重量%であった。生成した酸化液は以下の組成であった。

クメンハイドロパーオキシド	24.4重量%
クミルアルコール	1.3重量%
クメン	72.6重量%
アセトフェノン	0.4重量%

##### 【0032】

###### 比較例1

水添工程よりリサイクルされるクメンのロットが違う以外は実施例1と同様の反応操作を行った。この時の反応液中の1、2-エポキシ-2-フェニルプロパン濃度は1.5重量%であった。生成した酸化液は以下の組成であった。

クメンハイドロパーオキシド	25.4重量%
---------------	---------



クミルアルコール

2 . 0 重量%

クメン

6 8 . 8 重量%

アセトフェノン

0 . 7 重量%

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 クメンを繰り返し使用することができ、しかも酸化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキサイドを製造できるプロピレンオキサイドの製造方法。

【解決手段】 下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法であって、酸化工程後の反応液中に含まれる 1、2-エポキシ-2-フェニルプロパンの濃度が 1 重量%以下であるプロピレンオキサイドの製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

水素化工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 3 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友化学工業株式会社